

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155954 B

(21) Patentansøgning nr.: 3209/79

(22) Indleveringsdag: 30 jul 1979

(41) Alm. tilgængelig: 31 jan 1981

(44) Fremlagt: 05 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *VASIPARI KUTATO INTEZET; 130. Fehervari ut; Budapest XI., HU

(72) Opfinder: Istvan *Tamas; HU

(51) Int.Cl.⁴ C 22 B 26/20
C 04 B 7/36

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af magnesium eller calcium samtidig med cement

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2372571, 4033758

(57) Sammendrag:

3209-79

Fremgangsmåde til samtidig fremstilling af magnesium og cement ud fra calcineret dolomit eller calcium og cement ud fra calcineret kalksten, ved at dolomit eller calcineret kalksten reduceres ved et tryk på under 10 mm Hg og ved en temperatur på 1300-1600°C med et reduktionsmiddel, som indeholder silicium og aluminium i et vægtforhold på fra 4:1 til 1:1, og hvori den totale mængde silicium og aluminium udgør 50-100 vægtprocent. Der anvendes 100-200 vægtdele reduktionsmiddel til omdannelse af 600-800 vægtdele calcineret dolomit eller 700-1000 vægtdele calcineret kalksten. Denne fremgangsmåde tilvejebringer som biprodukt cement, som har samme sammensætning som portlænd-cement, i stedet for en værdiløs slagge.

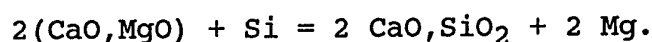
DK 155954 B

Den foreliggende opfindelse angår en metallotermisk fremgangsmåde til fremstilling af magnesium eller calcium samtidig med cement ud fra calcineret dolomit og/eller calcineret kalksten.

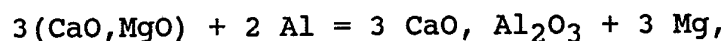
5 Som bekendt fremstilles magnesium og calcium almindeligvis ved elektrolyse af en smelte af deres salte.

Saltene, almindeligvis chlorider, elektrolyseres ved fra ca. 700°C til ca. 900°C. En ulempe ved denne fremgangsmåde er, at den kræver yderst rene udgangsmaterialer, som
10 er fuldstændig frie for vand, og som kun kan fremstilles ved en forfinet og langvarig metode, som kræver meget arbejde og megen energi.

Der er blevet foretaget adskillige forsøg på at udarbejde metoder til fremstilling i stor målestok af magnesium
15 ud fra dolomit (CaCO₃, MgCO₃) og calcium ud fra kalksten (CaCO₃), to mineraler, som forekommer i stor udstrækning i naturen. Ifølge disse fremgangsmåder calcineres dolomit eller kalksten først, og de resulterende calcinerede produkter (CaO, MgO eller CaO) underkastes metallotermisk reduktion.
20 Når silicium anvendes som reduktionsmiddel, omdannes calcineret dolomit til magnesium ifølge ligningen



25 Når aluminium anvendes som reduktionsmiddel ved de metallotermiske processer, dannes magnesium eller calcium ifølge ligningerne



30 $6 \text{CaO} + 2 \text{Al} = 3 \text{CaO, Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{Ca}.$

En metode af den ovenfor omtalte art til fremstilling af magnesium er beskrevet i US-patentskrift nr. 4.033.758. Ved denne fremgangsmåde anvendes en calcium-magnesium-alu-
35 minium-silicatslagge som udgangsmateriale eller som hjælpestof for magnesiumoxid. Materialet er en smelte, og dette

gælder også for den ved processen frembragte slagge, som ved størkning bliver til et værdiløst glas.

Endvidere er der i US-patentskrift nr. 2.372.571 beskrevet en fremgangsmåde til fremstilling af magnesium ud fra magnesiumsilicatmalme ved opvarmning og reduktion, idet der under fremstillingen tilsættes calciumcarbid. Det er angivet, at der som biprodukt fås bl.a. cementklinker.

Indtil nu har de kendte metoder ikke kunnet konkurrere med elektrolyseteknikken, da de ud over det tilsigtede produkt giver yderst store mængder værdiløs slagge. Ifølge de teoretiske beregninger danner der 3,6 tons slagge med en sammensætning på $2 \text{ CaO}, \text{SiO}_2$ ved den siliciumtermiske fremstilling af 1 ton magnesium, medens fremstillingen af 1 ton magnesium ved den aluminiumtermiske proces er ledsaget af dannelsen af 3,72 ton slagge med en sammensætning på $3 \text{ CaO}, - \text{Al}_2\text{O}_3$. Ved fremstillingen af calcium dannes der 2,14 tons $2 \text{ CaO}, \text{SiO}_2$ eller 2,24 tons $3 \text{ CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ sammen med 1 ton af det ønskede produkt.

Den foreliggende opfindelse har til formål at eliminere ulemper ved den siliciumtermiske eller aluminiumtermiske fremstilling af magnesium eller calcium ved tilvejebringelse af en let gennemførlig, økonomisk metode i stor målestok til den metallotermiske fremstilling af disse to jordalkalimetaller.

Dette opnås ved den her omhandlede fremgangsmåde, som er ejendommelig ved de i den kendetegnende del af krav 1 angivne foranstaltninger.

Det har nemlig vist sig, at man, når man fremstiller magnesium ud fra calcineret dolomit eller calcium ud fra calcineret kalksten, direkte får cement som et værdifuldt biprodukt ud over de to metaller, hvis reduktionen gennemføres på den i krav 1 angivne måde. Dette kan ikke opnås ifølge den kendte teknik, heller ikke ved at gå frem som beskrevet i US-patentskrift nr. 2.372.571. Den der omtalte cementklynke indeholder nemlig intet Al_2O_3 , og den er derfor kun anvendelige som additiv ved cementfremstilling på anden

måde. Den ifølge US-patentskrift nr. 4.033.758 anvendte slagge er uegnet som cement, da dens Al_2O_3 -indhold er for højt (bør være 6-12 vægt-%), medens SiO_2 -indholdet er for lavt (bør være 20-25 vægt-%), ligesom CaO -indholdet er i 5 underkanten (skal være mindst 62 vægt-%, fortrinsvis endnu højere).

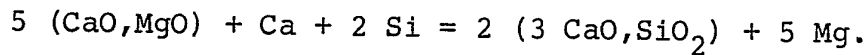
Når der skal fremstilles magnesium ved den her omhandlede fremgangsmåde, kan man også gå frem på den måde, at der højst tilsættes 200 vægtdele calcineret kalksten til 10 600-800 vægtdele calcineret dolomit, og denne blanding reduceres med 100-200 vægtdele reduktionsmiddel.

Den foreliggende opfindelse er altså baseret på den erkendelse, at den siliciumtermiske eller aluminiumtermiske fremgangsmåde giver cement som biprodukt i stedet for vær- 15 diløs slagge, hvis der anvendes et reduktionsmiddel indeholdende silicium og aluminium i de i krav 1 anførte vægtforhold, hvis forholdet mellem reduktionsmidlet og udgangsmaterialet holdes inden for de derfor anførte grænser, og hvis reduktionen gennemføres ved den der beskrevne cykliske 20 drift under opretholdelse af den specificerede temperatur og det specificerede tryk. Som det vil fremgå af de anførte forhold, indeholder blandingerne af udgangsmaterialet og reduktionsmidlet relativt høje mængder calciumoxid. Dette fører tillige til særlige fordele ved fremstillingen af 25 magnesium, når der sættes en yderligere mængde calciumoxid til den calcinerede dolomit forud for starten af den metal-lotermiske reduktion. Disse kendsgerninger står i slående modsætning til tidligere anstrengelser, hvor man forsøgte at holde mængde af calciumoxid på et minimum for at for- 30 mindske slaggemængden. I modsætning hertil er det ifølge opfindelsen essentielt at behandle blandinger med relativt høje indhold af calciumoxid, da dette sikrer dannelsen af cement som biprodukt i stedet for en slagge.

0

Ifølge en yderligere variant af opfindelsen anvendes der et reduktionsmiddel, som også indeholder calcium. Dette er igen i modsætning til de tidligere anstrengelser. Betydningen af tilstedeværelsen af calcium forstås let på basis af ligningen

5



10

Denne ligning viser, at calcium også deltager i reduktionen af calcineret dolomit som et reduktionsmiddel. Ved behandlingen af calcineret kalksten har calcium naturligvis ingen reducerende virkning, men forøger simpelthen udbyttet. Grunden til anvendelsen af calciumholdigt reduktionsmiddel ved behandlingen af calcineret kalksten er, at CaSi-legering er det lettest tilgængelige af de reduktionsmidler, som kan anvendes i praksis. Calciumindholdet i dette reduktionsmiddel forøger udbyttet af det ønskede produkt.

15

20

Som ovenfor nævnt anvendes der substanser indeholdende silicium og aluminium i en vægtforhold på fra 4:1 til 1:1 som reduktionsmidler. Det totale silicium- og aluminiumindhold i reduktionsmidlet kan variere mellem 50% og 100%. Dette betyder, at simple blandinger eller legeringer af silicium og aluminium indeholdende de to metaller i ovennævnte vægtforhold kan anvendes som reduktionsmidler ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Imidlertid kan også reduktionsmidler, som indeholder andre substanser ud over aluminium og silicium, anvendes. Som nævnt ovenfor foretrækkes reduktionsmidler, som tillige indeholder calcium. Calciumindholdet i disse reduktionsmidler kan beløbe sig til 30 vægtprocent, og de indeholder almindeligvis 1-30 vægtprocent calcium. De reduktionsmidler, som anvendes i praksis, er almindeligvis jernholdige legeringer eller blandinger af sådanne legeringer. Jernindholdet i reduktionsmidlet kan beløbe sig til 25 vægtprocent, og reduktionsmidlet indeholder almindeligvis 0,1-25 vægtprocent jern. Som reduktionsmiddel kan der anvendes passende blandinger af

30

35

0

siliciumaluminium-, ferrosilicium-, calciumsilicium-, siliciumaluminiumcalcium- og ferrosiliciumaluminiumcalciumlegeringer, hvori forholdet mellem silicium og aluminium, det totale silicium- og aluminiumindhold, calcium- og jernindholdet opfylder de ovenfor anførte krav. Naturligvis kan der også anvendes enkelte legeringer med passende sammensætninger.

Selve reduktionen gennemføres i sådanne apparater, som anvendes til siliciumtermiske og aluminiumtermiske processer ifølge den kendte teknik, ved en temperatur på 1300-1600°C under et tryk på under ca. 10 mm Hg, indtil udviklingen af magnesium- eller calciumdampe op-

10 hører.

Blandingen af udgangsmaterialerne pulveriseres og omdannes til briketter. Passende briketter kan almindeligvis dannes ud fra blandingerne under et tryk på 500-2000 kp/cm². Briketterne fyldes, enten som sådanne eller eventuelt efter hærkning og/eller foropvarmning, i kammeret, som holdes på 1300-1600°C, af en ovn, som er fyldt med en indifferent beskyttelsesgas. Ovnens luk-

15 kes, det indvendige tryk sænkes til under 10 mm Hg, og opvarmningen fortsættes, hvorpå briketterne opvarmes til 1300-1600°C, og den metallotermiske reaktion finder sted. De dannede magnesium- eller calciumdampe samles

20 i ovnens kondensator, hvor magnesium eller calcium udfældes i krystallinsk form. Ved processens afslutning synker kondensatorens temperatur, da der ikke udfældes yderligere magnesium- eller calciumdamp i kondensatoren.

Afhængig af sammensætningen af blandingen af udgangsmateriale og reduktionsmiddel, ovnens dimensioner, temperaturen og andre parametre, er reduktionen al-

30 mindeligvis afsluttet i løbet af 4-12 timer.

35

0

Ved reaktionens afslutning fyldes ovnen igen med en indifferent beskyttelsesgas, og den dannede cementklynke fjernes fra kammeret, medens krystallinsk magnesium eller calcium fjernes fra kondensatoren. Processen kan derefter startes igen. Det foretrækkes at drive ovnen på cyklisk måde.

5

Som beskyttelsesgas anvendes der fortrinsvis argon.

10

Den cementklynke, som fjernes fra ovnens kammer, indeholder 20-25 vægtprocent SiO_2 , 6-12 vægtprocent Al_2O_3 og 62-69 vægtprocent CaO , endvidere eventuelt op til 2 vægtprocent MgO og/eller op til 6 vægtprocent jern. Da sammensætningen af dette produkt svarer til sammensætningen af portlandcement, kan det anvendes som bindemiddel i byggeindustrien.

15

20

Den vigtigste fordel ved den hidtil ukendte fremgangsmåde ifølge opfindelsen er, at den tilvejebringer en økonomisk metode til fremstilling af magnesium og calcium i stor målestok. Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan ulemperne ved de kendte siliciumtermiske og aluminiumtermiske processer, dvs. dannelsen af store mængder værdiløs slagge, som tillige bevirker miljøbeskyttelsesproblemer, fuldstændig undgås, da alle de produkter, som dannes ved den her omhandlede fremgangsmåde, kan udnyttes.

25

30

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er let at gennemføre og kræver ingen specielle teknologiske operationer eller specielt apparatur. Fremgangsmåden kan gennemføres i de apparater, som er almindeligt anvendte til siliciumtermiske og aluminiumtermiske operationer, forudsat at der kan opretholdes et tryk på under ca. 10 mm Hg og temperaturer på 1300-1600°C deri.

Opfindelsen illustreres mere detaljeret i de efterfølgende, ikke begrænsende eksempler.

35

0

Eksempel 1

638 vægtdele calcineret dolomit og 71 vægtdele calcineret kalksten blandes med 100 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 70 vægtprocent silicium og 30 vægtprocent aluminium, og blandingen pulveriseres ved formaling. Pulveret briketteres, og briketterne behandles ved 1500°C under et tryk på 10^{-2} mm Hg. Som hovedprodukt ved denne proces udskilles 155 vægtdele magnesium i ovnsens kondensator. Som biprodukt bliver 656 vægtdele cement indeholdende 66 vægtprocent CaO, 23,5 vægtprocent SiO₂, 9 vægtprocent Al₂O₃ og 1,5 vægtprocent MgO tilbage i ovnsens kammer.

10

Eksempel 2

699 vægtdele calcineret dolomit blandes med 125 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 56 vægtprocent silicium, 24 vægtprocent aluminium og 20 vægtprocent calcium, og blandingen pulveriseres ved formaling. Pulveret briketteres, og briketterne behandles ved 1400°C under et tryk på 10^{-3} mm Hg, indtil udviklingen af magnesiumdampe ophører. Som hovedprodukt fås 173 vægtdele magnesium. Biproduktet er 660 vægtdele cement indeholdende 66,5 vægtprocent CaO, 23 vægtprocent SiO₂, 10 vægtprocent Al₂O₃ og 0,5 vægtprocent MgO.

15

20

25

Eksempel 3

668,5 vægtdele calcineret dolomit og 35,5 vægtdele calcineret kalksten blandes med 112,5 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 62 vægtprocent silicium, 27 vægtprocent aluminium og 11 vægtprocent calcium, og blandingen formales. Det resulterende pulver briketteres, og briketterne behandles ved 1600°C under et tryk på 10 mm Hg, indtil udviklingen af magnesiumdampe ophører. Som hovedprodukt fås 164 vægtdele magnesium. Som biprodukt dannes der 665 vægtdele cement med praktisk taget den sammensætning, som er anført i eksempel 1.

30

35

0

Eksempel 4

638 vægtdele calcineret dolomit og 71 vægtdele calcineret kalksten blandes med 123 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 57 vægtprocent silicium, 24,4 vægtprocent aluminium og 18,6 vægtprocent jern. Blandingen pulveriseres ved formaling, og pulveret bri-
ketteres. Briketterne behandles ved 1300°C under et tryk på 10^{-4} mm Hg, indtil udviklingen af magnesiumdampe ophører. Der fås 156 vægtdele magnesium som hovedprodukt.
Som biprodukt fås 675 vægtdele cement indeholdende 68,4 vægtprocent CaO , 21,0 vægtprocent SiO_2 , 7,0 vægtprocent Al_2O_3 , 0,5 vægtprocent MgO og 3,1 vægtprocent jern.

10

Eksempel 5

699 vægtdele calcineret dolomit blandes med 148 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 47 vægtprocent silicium, 20 vægtprocent aluminium, 17 vægtprocent calcium og 16 vægtprocent jern. Blandingen pulveriseres ved formaling, og pulveret bri-
ketteres. Briketterne behandles ved 1550°C under et tryk på 10^{-1} mm Hg, indtil udviklingen af magnesiumdampe ophører. Fremgangs-
måden giver 171 vægtdele magnesium som hovedprodukt og 677 vægtdele cement, som indeholder 64,0 vægtprocent CaO , 19,7 vægtprocent SiO_2 , 11,3 vægtprocent Al_2O_3 , 1,8 vægtprocent MgO og 3,1 vægtprocent jern, som biprodukt.

20

25

Eksempel 6

668,5 vægtdele calcineret dolomit og 35,5 vægtdele calcineret kalksten blandes med 135,5 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 51,7 vægtprocent silicium, 22,1 vægtprocent aluminium, 9,2 vægtprocent calcium og 17 vægtprocent jern. Blandingen pulveriseres ved formaling, og pulveret bri-
ketteres. Briketterne behandles ved 1450°C under et tryk på 10^{-2} mm Hg, indtil udviklingen af magnesiumdampe ophører. Processen giver 166 vægtdele magnesium som hovedprodukt og 671 vægtdele cement,

30

35

0

som indeholder 65,0 vægtprocent CaO, 24,0 vægtprocent SiO₂, 7,7 vægtprocent Al₂O₃, 0,2 vægtprocent MgO og 3,1 vægtprocent jern, som biprodukt.

5

Eksempel 7

814 vægtdele calcineret kalksten blandes med 100 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 70 vægtprocent silicium og 30 vægtprocent aluminium. Blandingen pulveriseres ved formaling, pulveret briketteres, og briketterne behandles ved 1500°C under et tryk på 10⁻³ mm Hg, indtil udviklingen af calciumdampe ophører. Processen giver 258 vægtdele calcium som hovedprodukt og 656 vægtdele cement, som indeholder 64,5 vægtprocent CaO, 23,6 vægtprocent SiO₂, 11,4 vægtprocent Al₂O₃ og 0,5 vægtprocent MgO, som biprodukt.

15

Eksempel 8

814 vægtdele calcineret kalksten blandes med 135 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 52 vægtprocent silicium, 22 vægtprocent aluminium og 26 vægtprocent calcium. Blandingen formales, det resulterende pulver briketteres, og briketterne behandles ved 1600°C under et tryk på 10⁻¹ mm Hg, indtil udviklingen af calciumdampe ophører. Processen giver 294 vægtdele calcium som hovedprodukt og 650 vægtdele cement, som indeholder 66,7 vægtprocent CaO, 22,8 vægtprocent SiO₂, 9,9 vægtprocent Al₂O₃ og 0,6 vægtprocent MgO, som biprodukt.

20

25

30

35

0

Eksempel 9

814 vægtdele calcineret kalksten blandes med 123 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 57 vægtprocent silicium, 24 vægtprocent aluminium og 19 vægtprocent jern. Blandingen pulveriseres ved formaling, det resulterende pulver briketteres, og briketterne behandles ved 1450°C under et tryk på 10^{-4} mm Hg, indtil udviklingen af calciumdampe ophører. Processen giver 254 vægtdele calcium som hovedprodukt og 680 vægtdele cement, som indeholder 64,8 vægtprocent CaO, 22,7 vægtprocent SiO₂, 8,5 vægtprocent Al₂O₃, 0,3 vægtprocent MgO og 3,7 vægtprocent jern, som biprodukt.

10

Eksempel 10

814 vægtdele calcineret kalksten blandes med 158 vægtdele af et reduktionsmiddel, som indeholder 44,3 vægtprocent silicium, 19,0 vægtprocent aluminium, 22,2 vægtprocent calcium og 14,5 vægtprocent jern. Blandingen pulveriseres ved formaling, det resulterende pulver briketteres, og briketterne behandles ved 1550°C under et tryk på 10^{-3} mm Hg. Processen giver 298 vægtdele calcium som hovedprodukt og 675 vægtdele cement, som indeholder 62,9 vægtprocent CaO, 23,5 vægtprocent SiO₂, 9,6 vægtprocent Al₂O₃, 0,7 vægtprocent MgO og 3,3 vægtprocent jern, som biprodukt.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af magnesium eller calcium samtidig med cement ud fra calcineret dolomit og/- eller calcineret kalksten, k e n d e t e g n e t ved, at
5 det calcinerede materiale reduceres ved et reduktionsmiddel, som indeholder silicium og aluminium i et Si:Al-vægtforhold på fra 4:1 til 1:1, og hvori den totale mængde silicium og aluminium udgør 50-100 vægtprocent, hvorhos der anvendes
10 calcineret dolomit eller 700-1000 vægtdele calcineret kalksten, og hvorhos reduktionen gennemføres ved en cyclisk drift, ved at den pulveriserede og briketterede blanding af udgangsmaterialet og reduktionsmidlet i nærværelse af en indifferent beskyttelsesgas anbringes i en ovn, som er for-
15 synet med en kondensator og opvarmet til 1300-1600°C, trykket i ovnen formindskes til under 10 mm Hg, ovntemperaturen holdes inden for ovennævnte grænser, og ovnen, efter at udviklingen af magnesium- eller calciumdampe er ophørt, fyldes med en indifferent beskyttelsesgas, cementklinken
20 fjernes fra ovnen, og det krystallinske magnesium eller calcium fjernes fra kondensatoren, og fremgangsmåden startes igen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til samtidig fremstilling af magnesium og cement, k e n d e t e g n e t ved, at
25 600-800 vægtdele calcineret dolomit blandes med op til 200 vægtdele calcineret kalksten, og den resulterende blanding reduceres med 100-200 vægtdele reduktionsmiddel.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et reduktionsmiddel, som indeholder op til 25 vægtprocent jern.
30

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et reduktionsmiddel, som indeholder op til 30 vægtprocent calcium.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som reduktionsmiddel anvendes en blanding
35 eller en legering af silicium og aluminium, som indeholder

de to metaller i et vægtforhold på fra 4:1 til 1:1.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at der som reduktionsmiddel anvendes en legering
eller en legeringsblanding, som indeholder silicium og alu-
5 minium i en total mængde på 50-100 vægtprocent, op til 30
vægtprocent calcium og op til 25 vægtprocent jern.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g -
n e t ved, at der som reduktionsmiddel anvendes silicium-
aluminium, siliciumaluminiumcalcium og/eller ferrosilicium-
10 aluminiumcalcium eller en blanding deraf eller en blanding
af en vilkårlig af de nævnte legeringer og ferrosilicium
og/eller calciumsilicium.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kra-
vene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at der som indifferent
15 beskyttelsesgas anvendes argon.